

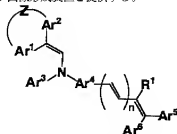
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ^(参考)
C 0 7 C 217/94		C 0 7 C 217/94	2 H 0 6 8
C 0 7 D 219/02		C 0 7 D 219/02	4 C 0 3 4
311/80		311/80	4 C 0 6 2
335/10		335/10	4 H 0 0 6
G 0 3 G 5/06	3 1 1	G 0 3 G 5/06	3 1 1
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 48 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2001-201137(P2001-201137)	(71) 出願人	000005049 シャープ株式会社 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(22) 出願日	平成13年7月2日(2001.7.2)	(72) 発明者	小幡 李嗣 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(72) 発明者	近藤 晃弘 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ ャープ株式会社内
		(74) 代理人	100075557 弁理士 西教 圭一郎
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 エナミン化合物、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高感度で、充分な光応答性を有し、耐久性に優れた有機光導電性材料であるエナミン化合物、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置を提供する。

【解決手段】 一般式1のエナミン化合物、およびこれを電荷輸送物質として導電性支持体1上の電荷輸送層6に含有させて作製した電子写真感光体。



(1)

(Ar¹およびAr²は各々アリール基または複素環基を、ZはAr¹およびAr²と共に環を形成する原子群を、Ar³およびAr⁴は各々アリール基、複素環基、アラルキル基またはアルキル基を、Ar⁵およびAr⁶は各

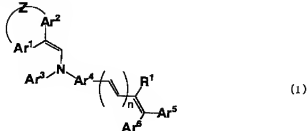
々水素、アリール基、複素環基、アラルキル基またはアルキル基を示し、Ar⁵およびAr⁶は共に環を形成してもよい、R¹は水素またはアルキル基を、nは0～2の整数を示す。)

【特許請求の範囲】

* 化合物。

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるエナミン化*

【化1】

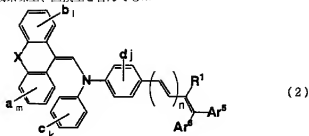


(式中、 Ar^1 および Ar^2 は、各々置換基を含んでもよいアリール基または置換基を含んでもよい複素環基を示す。 Z は、 Ar^1 および Ar^2 と共に環を形成するために必要な原子群を示す。 Ar^3 および Ar^4 は、各々置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよいアルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。 Ar^5 および Ar^6 は、各々、水素原子、置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよい

※よいアルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。 Ar^5 および Ar^6 は共に環を形成してもよい。 R^1 は水素原子または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。 n は0～2の整数を示す。)

【請求項2】 前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする請求項1記載のエナミン化合物。

【化2】

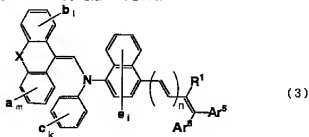


(式中、 a 、 b 、 c および d は、各々置換基を含んでもよい炭素数1～5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1～3のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭素数1～3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、 j 、 l および m は各々1～4の整数、 k は1～5の整数を示す。ただし、 j 、 k 、 l および m が2以上るとき、対応する a 、 b 、 c および d は各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。 X は環を形成するために必要な原子群で、置換基を含んでもよいアルキル鎖、置換基を含んでもよい不飽和アルキル鎖、ヘテロ原子を含むアルキル鎖、 O 、 S 、 Se 、 $N-R^2$ 、 $Si-R^2$ または SO_2 を★40

★示し、 R^2 は置換基を含んでもよい炭素数1～5のアルキル基または置換基を含んでもよいアリール基を示し、 R^3 は置換基を含んでもよい炭素数1～5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を含んでもよいアリール基またはハロゲン原子を示す。 Ar^5 、 Ar^6 、 R^1 および n は前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【請求項3】 前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が、下記一般式(3)で示されることを特徴とする請求項1記載のエナミン化合物。

【化3】



(式中、 e は置換基を含んでもよい炭素数1～5のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭素数1～3のアルコキ

シ基、置換基を含んでもよい炭素数1〜3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、iは1〜6の整数を示す。ただし、iが2以上のとき、eは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。Ar⁵、Ar⁶、R¹、n、a、b、c、k、l、mおよびXは前記一般式(1)および(2)において定義したものと同義である。)

【請求項4】導電性支持体上に設けられた感光層中に、電荷輸送物質として請求項1〜3のいずれかに記載のエナミン化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項5】前記感光層が、少なくとも、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とを有する積層構造であることを特徴とする請求項4記載の電子写真感光体。

【請求項6】前記導電性支持体と感光層との間に中間層を設けたことを特徴とする請求項4または5記載の電子写真感光体。

【請求項7】請求項4〜6のいずれかに記載の電子写真感光体を備えていることを特徴とする画像形成装置。【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機光導電性材料、それを用いた電子写真感光体および画像形成装置に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、有機光導電性材料は幅広く研究開発され、電子写真感光体(以下、単に「感光体」とも称す)に利用されるだけでなく、静電記録素子、センサ材料、有機EL(ELE:Electroluminescent)素子などへの応用が始まっている。また、有機光導電性材料を用いた電子写真方式の利用は、複写機の分野に限らず、従来では写真技術が使われていた印刷版材、スライドフィルム、マイクロフィルムなどの分野へも広がり、レーザーLED(Light Emitting Diode)、CRT(Cathode Ray Tube)を光源とする高速プリンタにも応用されている。したがって、有機光導電性材料およびそれを用いた電子写真感光体に対する要求は高度で幅広いものになりつつある。

【0003】従来から、電子写真感光体としてはセレン、酸化亜鉛、カドミウムなどの無機系の光導電性材料を主成分とする感光層を有する無機感光体が広く用いられている。該無機感光体は感光体としてのある程度の基礎特性は備えているが、成膜が困難で、可塑性が悪く、製造コストが高いなどの問題がある。また無機系の光導電性材料は一般に毒性が強く、製造上および取扱いに、大きな制約がある。

【0004】これに対し、有機系の光導電性材料を用いた有機感光体は成膜性がよく、可塑性も優れている上に、軽量で、透明性もよく、適当な増感方法により広範

開の波長域に感度を示す感光体の設計が容易であるなどの利点を有していることから、次第に電子写真感光体の主力として開発されてきている。従来の有機感光体は感度および耐久性に欠点があったが、電荷発生機能と電荷輸送機能とをそれぞれ別々の物質に分担させた機能分離型電子写真感光体によって著しく改善されている。このような機能分離型感光体において、各々電荷発生物質と電荷輸送物質は材料選択範囲が広く、任意の特性を有する電子写真感光体を比較的容易に作製できるという利点も有している。

【0005】このうち、電荷発生機能を担当する物質である電荷発生物質としては、フタロシアニン顔料、スクアリウム色素、アゾ顔料、ペリレン顔料、多環キノン顔料、シアニン色素、スクアリウム酸染料、ビリウム塩系色素などの多種の物質が検討され、耐光性が強く電荷発生能力が大きい種々の物質が提案されている。

【0006】一方、電荷輸送機能を担当する物質である電荷輸送物質としては、たとえば特公昭52-4188号公報に開示のビラゾリン化合物、特開昭54-59143号公報、特開昭54-150128号公報、特公昭55-42380号公報および特開昭55-52063号公報に開示のヒドラゾン化合物、特公昭58-32372号公報および特開平2-190862号公報に開示のトリフェニルアミン化合物、特開昭54-151915号公報および特開昭58-198043号公報に開示のスチルベン化合物などが知られている。最近では錯合多環式炭化水素をその中心母核に持つ、ヒレノ誘導体、ナフタレン誘導体、特開平7-48324号公報に開示のターフェニル誘導体なども開発されている。

【0007】これらの電荷輸送物質には、
1) 光および熱に対して安定であること、
2) コロナ放電により発生するオゾン、NO_x、硝酸などに対して安定であること、
3) 高い電荷輸送能力を有すること、
4) 有機溶剤や結着剤との相溶性が高いこと、
5) 製造が容易で安価であること
などが要求される。しかし、従来の電荷輸送物質は前記要求の一部は満足するが、すべてを高いレベルで満足するには至っていない。

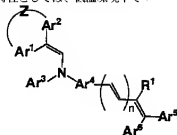
【0008】特に、高い電荷輸送能力を有することが強く求められる。すなわち、電荷輸送物質をバインダ樹脂とともに分散させて構成した電荷輸送層が感光体の表面層となる場合、複写機やレーザービームプリンタに搭載して用いる際に、クリーニングブレード、帯電ローラなどの機能部材によってその一部を削取られることを余儀なくされる。複写機やレーザービームプリンタの高耐久化のためには、それらの機能部材に対して強い表面層を有する感光体が求められる。そこで、表面層を強くして耐久性を向上させるために、電荷輸送層中のバインダ樹脂の含有量を高くすると、光応答性が低下してしまう。

これは電荷輸送物質の輸送能力自体が小さいためである。光応答性が悪いと、感光体の表面電位が十分に減衰していない状態で繰返し使用することとなり、残留電位上昇に伴う電位変化が増大し、早期に画像品質の低下を招くなどの弊害を伴う。

【0009】また最近ではデジタル複写機、プリンタなどの電子写真装置の小型化、高速化が進み、感光体特性として高速化に対応した高感度化も要求され、電荷輸送物質としてはますます高い電荷輸送能力が求められている。

【0010】このような要求を満たす電荷輸送物質として、特開平2-51162号公報および特開平10-69107号公報に開示のエナミン化合物を挙げることができる。これらのエナミン化合物は電荷輸送能力が高く、これらを用いた感光体は高感度で耐久性のよいものとなっている。

【0011】また感光体の特性としては、低温環境下で*



(1)

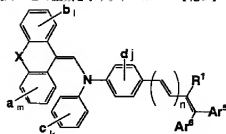
【0015】(式中、Ar¹およびAr²は、各々置換基を含んでもよいアリール基または置換基を含んでもよい複素環基を示す。Zは、Ar¹およびAr²と共に環を形成するために必要な原子群を示す。Ar³およびAr⁴は、各々置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよいアルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。Ar⁵およびAr⁶は、各々、水素原子、置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよいアルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。Ar⁷およびAr⁸は共に環を形成してもよい。R¹は水素原子または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。nは0～2の整数を示す。) ※

※【0016】本発明に従えば、前記一般式(1)で示される構造を有することによって、電荷移動度の高い有機系の光導電性材料であるエナミン化合物を、無機系の光導電性材料と比べて低コストで得ることができる。このように移動度の高いエナミン化合物を有機光導電性材料として電子写真感光体、センサ材料、EL素子および静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

【0017】また本発明は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が、下記一般式(2)で示されることを特徴とする。

【0018】

【化5】

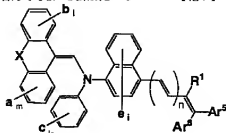


(2)

【0019】(式中、a、b、cおよびdは、各々置換基を含んでもよい炭素数1～5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1～3のアルコキシ基、置換基を含

★50 るでもよい炭素数1～3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、j、1およびmは各々1～4の整数、kは1～5の整数を示

す。ただし、j, k, lおよびmが2以上のとき、対応するa, b, cおよびdは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。Xは環を形成するために必要な原子群で、置換基を含んでもよいアルキル鎖、置換基を含んでもよい不飽和アルキル鎖、ヘテロ原子を含むアルキル鎖、O, S, Se, N-R², Si-R²。またはSO₂を示し、R²は置換基を含んでもよい炭素数1〜5のアルキル基または置換基を含んでもよいアリール基を示し、R³は置換基を含んでもよい炭素数1〜5 *



(3)

【0022】(式中、eは置換基を含んでもよい炭素数1〜5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1〜3のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭素数1〜3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、iは1〜6の整数を示す。ただし、iが2以上のとき、eは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。Ar⁵, Ar⁶, R¹, n, a, b, c, k, l, mおよびXは前記一般式(1)および(2)において定義したものと同義である。)

【0023】本発明に従えば、前記一般式(2)または(3)で示される構造を有することによって、特に電荷移動度の高い有機系の光導電性材料であるエナミン化合物を、無機系の光導電性材料と比べて低コストで得ることができる。このような移動度の高いエナミン化合物を有機光導電性材料として電子写真感光体、センサ材料、EL素子および静電記録素子などに使用すれば、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

【0024】また本発明は、導電性支持体上に設けられた感光層中に、電荷輸送物質として前記エナミン化合物を含有することの特徴とする電子写真感光体である。

【0025】本発明に従えば、前記一般式(1)〜(3)で示される電荷移動度の高いエナミン化合物を電荷輸送物質として感光層中に含有させることによって、高感度で、低温環境下および高速プロセスにおいても充分な光応答性を有する電子写真感光体を得ることができる。また、そのような移動度の高いエナミン化合物を用いることによって、従来公知の電荷輸送物質を用いる場合より高い比率でバインダ樹脂を加えることができ、耐刷性を向上して耐久性の高い電子写真感光体を得ることができる。 ※

*のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1〜5のアルコキシ基、置換基を含んでもよいアリール基またはハロゲン原子を示す。Ar⁵, Ar⁶, R¹およびnは前記一般式(1)において定義したものと同義である。)

【0020】また本発明は、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物が、下記一般式(3)で示されることを特徴とする。

【0021】

【化6】

※【0026】また本発明は、前記感光層が、少なくとも、電荷発生物質を含有する電荷発生層と、前記電荷輸送物質を含有する電荷輸送層とを有する積層構造であることを特徴とする。

【0027】本発明に従えば、前記一般式(1)〜(3)で示される電荷移動度の高いエナミン化合物を電荷輸送層に含有させることによって、高感度で耐久性に優れた積層型の電子写真感光体を提供することができる。

【0028】また本発明は、前記導電性支持体と感光層との間に中間層を設けたことを特徴とする。

【0029】本発明に従えば、導電性支持体と感光層との間に中間層を設けることによって、感光層の保護機能を付与するとともに、感光層と導電性支持体との接着性および感光層の塗布性を高めることができる。また、導電性支持体から感光層への電荷の注入、レーザー光の基板反射が主原因と考えられる干渉縞の発生などを防止することができる。

【0030】また本発明は、前記電子写真感光体を備えていることを特徴とする画像形成装置である。

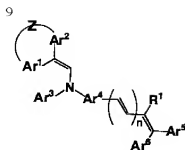
【0031】本発明に従えば、前述のようなエナミン化合物を電荷輸送物質として含有する電子写真感光体を備えることによって、高感度で耐久性に優れた、低温環境下および高速プロセスで用いた場合にもその電気特性が低下しない画像形成装置を提供することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明のエナミン化合物は、下記一般式(1)で示される。

【0033】

【化7】



(1)

【0034】前記一般式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 は、各々置換基を含んでもよいアリール基または置換基を含んでもよい複素環基を示す。具体例としては、フェニル、トリル、アニシル、ナフチルおよびビフェニルなどのアリール基、ならびにベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、N-メチルインドリルおよびN-エチルカルバゾリルなどの複素環基が挙げられる。

【0035】また前記一般式(1)において、Zは Ar^1 および Ar^2 と共に環を形成するために必要な原子群を示す。具体例としては、メチレン鎖、エチレン鎖およびジメチルメチレン鎖などのアルキル鎖、ビニレン鎖およびプロピレン鎖などの不飽和アルキル鎖、ならびに酸素原子、硫黄原子、セレン原子、およびアルキル基などの置換基を有する窒素原子やシリコンなどのヘテロ原子などを挙げることができる。

【0036】また前記一般式(1)において、 Ar^6 および Ar^7 は、各々置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を含んでもよいアルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。具体例としては、フェニル、トリル、アニシル、ナフチル、ビニルおよびビフェニルなどのアリール基、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、N-メチルインドリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリルおよびN-エチルカルバゾリルなどの複素環基、ベンジル、p-メトキシベンジルおよび1-ナフチルメチルなどのアルキル基、ならびにn-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのアルキル基が挙げられる。

【0037】また前記一般式(1)において、 Ar^8 および Ar^9 は、各々、酸素原子、置換基を含んでもよいアリール基、置換基を含んでもよい複素環基、置換基を*

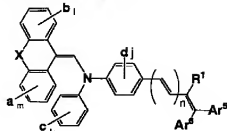
*含んでもよいアルキル基または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。具体例としては、フェニル、トリル、アニシル、ナフチル、ビニルおよびビフェニルなどのアリール基、ベンゾフリル、ベンゾチオフェニル、1-メチルチオフェニル、N-メチルインドリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾオキサゾリルおよびN-エチルカルバゾリルなどの複素環基、ベンジル、p-メトキシベンジルおよび1-ナフチルメチルなどのアルキル基、ならびにn-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、シクロヘキシルおよびシクロペンチルなどのアルキル基が挙げられる。なお、 Ar^6 および Ar^7 は共に環を形成してもよい。その環を形成するために原子群を介してもよい。原子群の具体例としては、メチレン鎖、エチレン鎖およびジメチルメチレン鎖などのアルキル鎖、ビニレン鎖およびプロピレン鎖などの不飽和アルキル鎖、ならびに酸素原子、硫黄原子、セレン原子、およびアルキル基などの置換基を有する窒素原子やシリコンなどのヘテロ原子などを挙げることができる。

【0038】また前記一般式(1)において、 R^1 は酸素原子または置換基を含んでもよいアルキル基を示す。具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピルおよびトリフルオロメチルなどのアルキル基が挙げられる。

【0039】また前記一般式(1)において、nは0～2の整数を示す。前記一般式(1)で示されるエナミン化合物に含まれる化合物としては、具体的には、下記一般式(2)および(3)で示されるエナミン化合物を挙げることができる。

【0040】

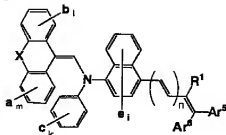
【化8】



(2)

【0041】

※ ※【化9】



(3)

【0042】前記一般式(2)において、a, b, cおよびdは、各々置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1~3のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭素数1~3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、j, lおよびmは各々1~4の整数、kは1~5の整数を示す。ただし、j, k, lおよびmが2以上のとき、対応するa, b, cおよびdは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。

【0043】また前記一般式(2)において、Xは環を形成するために必要な原子群で、置換基を含んでもよいアルキル鎖、置換基を含んでもよい不飽和アルキル鎖、ヘテロ原子を含むアルキル鎖、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、N-R², S1-R³またはSO₂を示す。ここでR²は置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル基または置換基を含んでもよいアリール基を示し、R³は置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルコキシ基、置換基を含んでもよいアリール基またはハロゲン原子を示す。

【0044】また前記一般式(2)において、Ar⁶、Ar⁵、R¹およびnは前記一般式(1)において定義したものと同様である。

【0045】前記一般式(3)において、eは置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル基、置換基を含んでもよい炭素数1~3のアルコキシ基、置換基を含んでもよい炭素数1~3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基、ハロゲン原子または水素原子を示し、iは1~6の整数を示す。ただし、iが2以上のとき、eは各々同一でも異なってもよく、互いに環を形成してもよい。

【0046】また前記一般式(3)において、Ar⁶、Ar⁵、R¹、n, a, b, c, k, l, mおよびXは前*

10*記一般式(1)および(2)において定義したものと同様である。

【0047】前記一般式(2)および(3)において、a, b, c, dおよびeの具体例としては、置換基を含んでもよい炭素数1~5のアルキル基では、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、トリフルオロメチル、1,1,1-トリフルオロエチル、フルオロメチルおよび1-メトキシエチルなど、炭素数1~3のアルコキシ基では、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシおよびイソプロポキシなど、炭素数1~3のアルキル基を含むジアルキルアミノ基では、ジメチルアミノ、ジエチルアミノおよびジイソプロピルアミノなど、ハロゲン原子では、フッ素原子、塩素原子および臭素原子などが挙げられる。

【0048】また前記一般式(2)および(3)において、Xの具体例としては、メチレン鎖、エチレン鎖、プロピレン鎖およびジメチルメチレン鎖などのアルキル鎖、ビニレン鎖およびプロピレン鎖などの不飽和アルキル鎖、オキシメチレン鎖などのヘテロ原子を含むアルキル鎖、SO₂、ならびに酸素原子、硫黄原子、セレン原子、メチル基、エチル基またはフェニル基を有する窒素原子、およびメチル基、メトキシ基、エトキシ基、フェニル基または塩素原子を有するシリコンなどのヘテロ原子が挙げられる。

【0049】前記一般式(2)および(3)で示されるエナミン化合物は、前述のように前記一般式(1)で示されるエナミン化合物に含まれる化合物である。これらのエナミン化合物を具体的に挙げると、表1~5に示す化合物を例示することができるが、これらによって本発明のエナミン化合物が限定されるものではない。

【0050】

【表1】

13

14

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
1				0	H	H	
2				0	H	H	
3				0	H	H	
4				0	H	H	
5				0	H	H	
6				0	H	H	
7				0	H	H	

【0051】

* * 【表2】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
8				0	H	H	
9				0	H	H	
10				0	H	H	
11				0	H	H	
12				0	H	H	
13				0	H	H	
14				0	H	H	

【0052】

* * 【表3】

15

16

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
15				0	H	H	
16				0	H	H	
17				0	H	H	
18				0	H	H	
19				0	H	H	
20				0	H	H	
21				0	H	H	

【0053】

* * 【表4】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
22				0	H	H	
23				0	H	H	
24				0	H	H	
25				0	H	H	
26				0	H	H	
27				0	H	H	
28				0	H	H	

【0054】

* * 【表5】

17

18

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
29				0	H	H	
30				0	H	H	
31				0	H	H	
32				0	H	H	
33				0	H	-CH ₃	
34				0	H	-CH ₃	
35				0	H	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	

【0055】

* * 【表6】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
36				0	H	$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH \\ \\ CH_3 \end{matrix}$	
37				0	H		
38				0	H		
39				0	H		
40				0	H		
41				0	H		
42				0	H		

【0056】

※ ※ 【表7】

19

20

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
43				0	H		
44				0	H		
45				0	H		
46				0	H		
47				0	H		
48				0	H		
49				0	H		

【0057】

* * 【表8】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
50				0	-CH ₃	H	
51				0	-CH ₃	H	
52				0	-CH ₃		
53				1	H	H	
54				1	H		
55				2	H		
56				0	H	H	

【0058】

* * 【表9】

21

22

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
57				0	H	H	
58				0	H	H	
59				0	H	H	
60				0	H	H	
61				0	H	H	
62				0	H	H	
63				0	H	H	

【0059】

* * 【表10】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
64				0	H	H	
65				0	H	H	
66				0	H	H	
67				0	H	H	
68				0	H	H	
69				0	H	H	
70				0	H	H	

【0060】

* * 【表11】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
71				0	H	H	
72				0	H	H	
73				0	H	H	
74				0	H	H	
75				0	H	H	
76				0	H	H	
77				0	H	H	

【0061】

* * 【表12】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
76				0	H	H	
79				0	H	H	
80				0	H	H	
81				0	H	H	
82				0	H	H	
83				0	H	H	
84				0	H	H	

【0062】

* * 【表13】

25

26

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
85				0	H	H	
86				0	H	H	
87				0	H	H	
88				0	H	H	
89				0	H	-CH ₃	
90				0	H		
91				0	H		

【0063】

* * 【表14】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
92				0	H		
93				0	H		
94				0	H		
95				0	H		
96				0	-CH ₃	H	
97				0	-CH ₃		
98				1	H		

【0064】

* * 【表15】

27

28

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
99				2	H		
100				0	H	H	
101				0	H	H	
102				0	H	H	
103				0	H	H	
104				0	H	H	
105				0	H	H	

【0065】

* * 【表16】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
106				0	H	H	
107				0	H	H	
108				0	H	H	
109				0	H	H	
110				0	H	H	
111				0	H	H	
112				0	H	H	

【0066】

* * 【表17】

例示化合物 No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
113				0	H	H	
114				0	H	H	
115				0	H	H	
116				0	H	H	
117				0	H	H	
118				0	H	H	
119				0	H	H	

【0067】

* * 【表18】

例示化合物 No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
120				0	H	H	
121				0	H	H	
122				0	H	H	
123				0	H	H	
124				0	H	H	
125				0	H	H	
126				0	H	H	

【0068】

* * 【表19】

31

32

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
127				0	H	H	
128				0	H	H	
129				0	H	H	
130				0	H	H	
131				0	H	H	
132				0	H	H	
133				0	H	H	

【0069】

* * 【表20】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
134				0	H	H	
135				0	H	H	
136				0	H	H	
137				0	H	H	
138				0	H	H	
139				0	H	H	
140				0	H	H	

【0070】

* * 【表21】

33

34

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
141				0	H	H	
142				0	H	H	
143				0	H	H	
144				0	H	H	
145				0	H	H	
146				0	H	H	
147				0	H	H	

【0071】

* * 【表22】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
148				0	H	H	
149				0	H	H	
150				0	H	H	
151				0	H	H	
152				0	H	H	
153				0	H	H	
154				0	H	H	

【0072】

* * 【表23】

35

36

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
155				0	H	H	
156				0	H	H	
157				0	H	H	
158				0	H	H	
159				0	H	H	
160				0	H	H	
161				0	H	H	

【0073】

* * 【表24】


































例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
162				0	H	H	
163				0	H	H	
164				0	H	H	
165				0	H	H	
166				0	H	H	
167				0	H	H	
168				0	H	H	

【0074】

* * 【表25】
































37

38

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
169				0	H	H	
170				0	H	-CH ₃	
171				0	H		
172				0	H		
173				0	H		
174				0	H		
175				0	H		

【0075】

* * 【表26】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
176				0	H		
177				0	H		
178				0	H		
179				0	H		
180				0	-CH ₃	H	
181				0	-CH ₃		
182				1	H		

【0076】

* * 【表27】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
183				2	H		
184				0	H	H	
185				0	H	H	
186				0	H	H	
187				0	H	H	
188				0	H	H	
189				0	H	H	

【0077】

* * 【表28】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
190				0	H	H	
191				0	H	H	
192				0	H	H	
193				0	H	H	
194				0	H	H	
195				0	H	H	
196				0	H	H	

【0078】

* * 【表29】

41

42

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
197				0	H	H	
198				0	H	H	
199				0	H	H	
200				0	H	H	
201				0	H	H	
202				0	H	H	
203				0	H	H	

【0079】

* * 【表30】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
204				0	H	H	
205				0	H	H	
206				0	H	H	
207				0	H	H	
208				0	H	H	
209				0	H	$-CH_3$	
210				0	H		

【0080】

* * 【表31】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
211				0	H		
212				0	H		
213				0	H		
214				0	H		
215				0	$-CH_3$		
216				1	H		
217				2	H		

【0081】

* * 【表32】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
218				0	H	H	
219				0	H	H	
220				0	H	H	
221				0	H	H	
222				0	H	H	
223				0	H	H	
224				0	H	H	

【0082】

* * 【表33】

45

46

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
225				0	H	H	
226				0	H	H	
227				0	H	H	
228				0	H	H	
229				0	H	H	
230				0	H	H	
231				0	H	H	

【0083】

* * 【表34】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
232				0	H	H	
233				0	H	H	
234				0	H	H	
235				0	H	H	
236				0	H	H	
237				0	H	H	
238				0	H	H	

【0084】

* * 【表35】

47

48

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
239				0	H	H	
240				0	H	H	
241				0	H	H	
242				0	H	H	
243				0	H	H	
244				0	H	H	
245				0	H	H	

【0085】

* * 【表36】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
246				0	H	H	
247				0	H	H	
248				0	H	H	
249				0	H	-CH ₃	
250				0	H		
251				0	H		
252				0	H		

【0086】

* * 【表37】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
253				0	H		
254				0	H		
255				0	H		
256				0	H		
257				0	H		
258				0	H		
259				0	-CH ₃	H	

【0087】

* * 【表38】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
260				0	-CH ₃		
261				1	H		
262				2	H		
263				0	H	H	
264				0	H	H	
265				0	H	H	
266				0	H	H	

【0088】

* * 【表39】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
267				0	H	H	
268				0	H	H	
269				0	H	H	
270				0	H	H	
271				0	H	H	
272				0	H	H	
273				0	H	H	

【0089】

* * 【表40】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
274				0	H	H	
275				0	H	H	
276				0	H	H	
277				0	H	H	
278				0	H	H	
279				0	H	H	
280				0	H	H	

【0090】

* * 【表41】

53

54

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
281				0	H	H	
282				0	H	H	
283				0	H	H	
284				0	H	H	
285				0	H	H	
286				0	H	H	
287				0	H	H	

【0091】

* * 【表42】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
288				0	H	$-CH_3$	
289				0	H		
290				0	H		
291				0	H		
292				0	H		
293				0	H		
294				0	$-CH_3$		

【0092】

* * 【表43】

55

56

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
295				1	H		
296				2	H		
297				0	H	H	
298				0	H	H	
299				0	H	H	
300				0	H	H	
301				0	H	H	

【0093】

* * 【表44】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
302				0	H	H	
303				0	H	H	
304				0	H	H	
305				0	H	H	
306				0	H	H	
307				0	H	H	
308				0	H	H	

【0094】

* * 【表45】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
309				0	H	H	
310				0	H	H	
311				0	H	H	
312				0	H	H	
313				0	H	H	
314				0	H	H	
315				0	H	H	

【0095】

* * 【表46】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
316				0	H	H	
317				0	H	H	
318				0	H	H	
319				0	H	H	
320				0	H	H	
321				0	H	H	
322				0	H	H	

【0096】

* * 【表47】

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
323				0	H	H	
324				0	H	H	
325				0	H	H	
326				0	H	H	
327				0	H	H	
328				0	H	H	
329				0	H	H	

【0097】

* * 【表48】






























例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
330				0	H	H	
331				0	H	H	
332				0	H	H	
333				0	H	H	
334				0	H	H	
335				0	H	H	
336				0	H	H	

【0098】

* * 【表49】
































61

62

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
337				0	H	H	
338				0	H	H	
339				0	H	H	
340				0	H	H	
341				0	H	H	
342				0	H	H	
343				0	H	H	

【0099】

* * 【表50】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
344				0	H	H	
345				0	H	H	
346				0	H	H	
347				0	H	H	
348				0	H	-CH ₃	
349				0	H		
350				0	H		

【0100】

* * 【表51】

63

64

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
351				0	H		
352				0	H		
353				0	H		
354				0	H		
355				0	H		
356				0	H		
357				0	H		

【0101】

* * 【表52】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
358				0	-CH ₃	H	
359				0	-CH ₃		
360				1	H		
361				2	H		
362				0	H	H	
363				0	H	H	
364				0	H	H	

【0102】

※ ※ 【表53】

65

66

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
365				0	H	H	
366				0	H	H	
367				0	H	H	
368				0	H	H	
369				0	H	H	
370				0	H	H	
371				0	H	H	

【0103】

* * 【表54】

例示化合物No		Ar ³	Ar ⁴	n	R ¹	Ar ⁵	Ar ⁶
372				0	H	H	
373				0	H	H	
374				0	H	H	
375				0	H	H	
376				0	H	H	
377				0	H	H	
378				0	H	H	

【0104】

* * 【表55】

67

68

例系化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
379				0	H	H	
380				0	H	H	
381				0	H	H	
382				0	H	H	
383				0	H	H	
384				0	H	H	
385				0	H	H	

【0105】

* * 【表56】

例系化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
386				0	H	H	
387				0	H	$-CH_3$	
388				0	H		
389				0	H		
390				0	H		
391				0	H		
392				0	H		

【0106】

* * 【表57】

例系化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
393				0	$-CH_3$		
394				1	H		
395				2	H		
396				0	H	H	
397				0	H	H	
398				0	H	H	
399				0	H	H	

【0107】

* * 【表58】

例系化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
400				0	H	H	
401				0	H	H	
402				0	H	H	
403				0	H	H	
404				0	H	H	
405				0	H	H	
406				0	H	H	

【0108】

* * 【表59】

71

例示化合物No		Ar^3	Ar^4	n	R^1	Ar^5	Ar^6
407				0	H	H	
408				0	H	H	

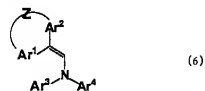
72

【0109】本発明のエナミン化合物は、従来公知の方法を用いて、たとえば以下のように容易に低コストで製造することができる。

【0110】まず、下記一般式(4)で示されるアルデヒド化合物と下記一般式(5)で示される2級アミン化合物とを脱水縮合反応させることにより、下記構造式(6)で示されるエナミン中間体を製造する。

【0111】

【化10】



【0112】(前記一般式(4)～(6)において、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 およびZは前記一般式(1)において定義したものと同様である。)

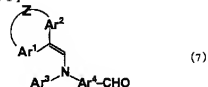
【0113】この脱水縮合反応は、たとえば以下のようにして行う。前記一般式(4)で示されるアルデヒド化合物と等モル量の前記一般式(5)で示される2級アミン化合物とを、無極性溶媒、アルコール類、エーテル類およびケトン類などの溶媒に溶解して溶液を調製する。用いる溶媒の具体例としては、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ブタノール、ジエチレングリコールジメチルエーテルおよびメチルイソブチルケトンなどが挙げられる。調製した溶液に、たとえばp-トルエンスルホン酸、カンファースルホン酸、ピリジニウム-p-トルエンスルホン酸などの酸触媒を加え、加熱して反応させる。加える酸触媒の量は、前記アルデヒド化合物に対して、1/10～1/1000モル当量、好ましくは1/25～1/500モル当量であり、1/50～1/200モル当量が最適である。反応中に水が副成り反応を妨げるため、生成した水を溶媒と共沸させ系外に取除く。これによって、前記一般式(6)で示されるエナミン中*

10* 間体を高収率で製造することができる。

【0114】次に、前記一般式(6)で示されるエナミン中間体をフォルミル化することにより、下記一般式(7)で示されるエナミン-アルデヒド中間体を製造する。

【0115】

【化11】



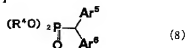
【0116】(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^4 およびZは前記一般式(1)において定義したものと同様である。)

【0117】このフォルミル化反応は、たとえば以下のようにして行う。N、N-ジメチルホルムアミドまたは1,2-ジクロロエタンの溶媒中、オキシ塩化リンとN、N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-N-フェニルホルムアミド、またはN、N-ジフェニルホルムアミドとによって、ビルスマイヤー試薬を調製する。前記一般式(6)で示されるエナミン中間体に対して1.0当量から1.3当量のビルスマイヤー試薬を含む溶液中に、前記一般式(6)で示されるエナミン中間体1.0当量を加え、60～110℃で、2～8時間加熱撹拌する。その後、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムなどの1～8規定のアルカリ水溶液で加水分解を行う。これによって、前記一般式(7)で示されるエナミン-アルデヒド中間体を製造することができる。

【0118】最後に、前記一般式(7)で示されるエナミン-アルデヒド中間体と下記一般式(8)で示されるWittig試薬とを塩基性条件下で反応させることにより、スルベン構造を有するエナミン化合物を製造することができる。

【0119】

【化12】



【0120】(式中、 Ar^5 および Ar^6 は前記一般式(1)において定義したものと同等である。 R^4 は、置換基を含んでもよいアルキル基または置換基を含んでもよいアリール基を示す。)

【0121】このWittig-Horner反応は、たとえば以下のようにして行う。ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、エチレングリコールジメチルエーテルまたはジメチルスルホキシドの溶液中、前記一般式(8)で示されるWittig試薬1、0～1.2当量と、カリウム-トートキシド、ナトリウムエトキシドおよびナトリウムメトキシドなどの金属アルコキシド塩基1、0～1.5当量とから、安定Wittigイリドを生成させる。この溶液中に前記一般式(7)で示されるエナミン-アルデヒド中間体1、0当量を加え、室温または30～60℃で、2～8時間加熱撹拌する。これによって、前記一般式(1)で示されるエナミン化合物を製造することができる。

【0122】前記一般式(1)～(3)で示されるエナミン化合物は、電荷移動度が高いため、高集中度で充分な光応答性を示し、この性質は低照度環境下でも維持される。したがって、このような特性を有するエナミン化合物を有機光導電性材料として電子写真感光体、センサ材料、EL素子および静電記録素子などに使用することによって、応答性の優れたデバイスを提供することができる。

【0123】特に、前述のエナミン化合物のうち、特性、コストおよび製造などの観点から優れたものとしては、 Ar^1 および Ar^2 はフェニル基またはp-トリル基、Zはメチレン鎖、酸素原子、硫黄原子またはメチル基を有する窒素原子、 Ar^3 はフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、p-トリル基、p-アニシル基、ベンゾチオフェニル基またはN-メチルインドリル基、 Ar^4 はフェニレン基またはナフチレン基、 Ar^5 および Ar^6 はフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、m-トリル基、p-アニシル基、ベンゾチアゾリル基、N-メチルインドリル基または水素原子、 R^1 は水素原子、nは0であるものが挙げられる。

【0124】本発明による電子写真感光体は、前記一般式(1)～(3)で示されるエナミン化合物を電荷輸送物質として用いるものであり、種々の実施形態がある。以下、図を参照して詳細に説明する。

【0125】図1は、電荷発生層5上に電荷輸送層6を有する積層型感光体を有する電子写真感光体の一例を模式的に示す断面図である。導電性支持体1上に、感光層4として、電荷発生物質2を主成分としてバインダ樹脂中に分散させた電荷発生層5と、電荷輸送物質3を主成分としてバインダ樹脂中に分散させた電荷輸送層6との積層から成る積層型感光体である。電荷発生層5の表面に電荷輸送層6が形成され、この電荷輸送層6の中に電荷輸送物質3として、前述のエナミン化合物が含有され

る。

【0126】図2は、図1の電子写真感光体において中間層8を有する例を示す断面図である。導電性支持体1と図1と同様の感光層4との間に中間層8を設けた積層から成る積層型感光体の構成を示す。

【0127】図3は、同一層中に電荷発生物質2および電荷輸送物質3を有する分散型感光層を有する電子写真感光体において中間層8を有する例を模式的に示す断面図である。導電性支持体1上に、中間層8を設け、その上に感光層7として、電荷発生物質2と電荷輸送物質3とをバインダ樹脂中に分散させた単層から成る単層型感光体の構成を示す。

【0128】本発明の実施の形態による電子写真感光体は、図1～3を代表的な構成として、種々の層構成を採ることができ、

【0129】導電性支持体1としては、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、亜鉛、ステンレスおよびタタンなどの金属製ドラムやシート、ポリエチレンテフタレート、ナイロンおよびポリスチレンなどの高分子材料、硬質紙ならびにガラス上に、金属箔ラミネートや金属蒸着処理を施し、または、導電性高分子、酸化スズおよび酸化インジウムなどの導電性化合物の層を蒸着もしくは塗布したドラム、シートおよびシームレスベルトなどが挙げられる。

【0130】また導電性支持体1の表面には、必要に応じて画質に影響のない範囲で陽極酸化皮膜処理、薬品および熱水などによる表面処理、着色処理、ならびに導電性支持体の表面を粗面化するなどの乱反射処理を施して、波長の整ったレーザ光の干渉による画像欠陥を防止するようにしてもよい。すなわち、レーザを露光光源として用いる電子写真プロセスでは、入射したレーザ光と電子写真感光体内で反射する光とが干渉を起こし、この干渉縞が画像上に現れて画像欠陥を引き起こすからである。

【0131】中間層8は、反転現像プロセスにおける画像欠陥を防止し、導電性支持体表面の欠陥の被覆、帯電性の改善、感光層の接着性の向上、および感光層の塗布性改善などを目的として、導電性支持体1と感光層4または7との間に設けられる。特に、反転現像プロセスを用いて画像を形成する場合には、露光部の表面電荷が減少した部分にトナーが堆積されるので、露光以外の要因で表面電荷が減少すると、白地にトナーが付着する黒ボチなどの画像のカブリが発生し、画質の著しい劣化を生じる。すなわち、導電性支持体1、感光層4または7の欠陥に起因して微小な領域での帯電性の低下が生じることにより、白地にトナーが付着する微小黒点(黒ボチ)と呼ばれるカブリが発生するなどの著しい画像欠陥となるので、中間層8により防止する。

【0132】中間層8の材料としては、各種樹脂材料、金属粒子および金属酸化物粒子などを含有する樹脂材料

が用いられる。金属酸化物粒子の具体例としては、たとえば酸化チタン、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムおよび酸化スズなどが挙げられる。樹脂単層で中間層を形成する場合に用いられる材料としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂およびポリアミド樹脂などの樹脂材料、これらの樹脂を構成するモノマーのうちの2つ以上を含む共重合体樹脂、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ならびにエチルセルロースなどが知られている。これらのうち、特にポリアミド樹脂が好ましく、より好ましいポリアミド樹脂として、アルコール可溶性のナイロン樹脂を用いることができる。たとえば6-ナイロン、6-6-ナイロン、6-10-ナイロン、11-ナイロンおよび12-ナイロンなどを共重合させた、いわゆる共重合ナイロン、ならびに、N-アルコキシメチル変性ナイロンおよびN-アルコキシエチル変性ナイロンのように、ナイロンを化学的に変性させたタイプが好ましい。

【0133】中間層8には、酸化チタンなどの金属酸化物物を含有させ、中間層8中の体積抵抗値を調節し、導電性支持体1からの電荷の注入を防止するとともに各種環境下での感光体の電気特性を維持する場合がある。この場合、前述の樹脂を溶剤に溶解させた溶液中に、酸化チタンなどの金属酸化物を分散し、中間層用塗布液を調製することができる。溶剤としては、水および各種有機溶剤を用いる。特に水、メタノール、エタノールおよびブタノールの単独溶剤、ならびに、水とアルコール類、2種類以上のアルコール類、アセトンやジオキソランなどとアルコール類、および、ジクロロエタン、クロロホルムやトリクロロエタンなどの塩素系溶剤とアルコール類の混合溶剤が好ましい。

【0134】中間層用塗布液の分散方法としては、ボールミル、サンドミル、アトライタ、振動ミルおよび超音波分散機などの一般的な方法が適用できる。中間層用塗布液中の樹脂および金属酸化物の合計含有量Aは、中間層用塗布液に使用されている溶剤の量Bに対し、 A/B が $3/97 \sim 20/80$ の重量比であることが好ましい。樹脂/金属酸化物は、重量比で $90/10 \sim 1/99$ であることが好ましく、 $70/30 \sim 5/95$ がさらに好ましい。

【0135】このように分散して調製した中間層用塗布液を導電性支持体1上に塗布することにより中間層8を形成することができる。塗布方法としては、スプレイ法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬法などが挙げられる。これらの塗布方法のうちから、塗布の物性および生産性などを考慮に入れて最適な方法を選択することができる。浸漬塗布法を用いる場合、中間層用塗布液を満たした塗布槽に、導電性

支持体1を浸漬した後、一定速度または逐次変化する速度で引上げることにより中間層8を形成する。このように、該浸漬塗布法は、比較的簡単に、生産性および原価の面で優れているために、電子写真感光体を製造する場合に多く利用されている。なお、浸漬塗布法に用いる装置には、塗布液の分散性を安定させるため、超音波発生装置に代表される塗布液分散装置を設けてもよい。

【0136】中間層8の膜厚は、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $10 \mu\text{m}$ 以下の範囲である。中間層8の膜厚が $0.01 \mu\text{m}$ より薄ければ実質的に中間層8として機能しなくなる。すなわち、導電性支持体1の欠陥を被覆して均一な表面性を得ることができず、導電性支持体1からの電荷の注入を防止することができなくなり、帯電性の低下が生じる。また、中間層8の膜厚を $20 \mu\text{m}$ より厚くすることは、中間層8を浸漬する場合、感光体の製造が困難になり、感光体の感度が低下するために好ましくない。

【0137】電荷発生物質2として有効な物質としては、モノアゾ、ビスアゾおよびトリアゾ系顔料などのアゾ系顔料、インジゴおよびチオインジゴなどのインジゴ系顔料、ペリレンイミドおよびペリレン酸無水物などのペリレン系顔料、アントラキノンおよびピレンキノンなどの多環キノン系顔料、金属フタロシアニンおよび非金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、スクアリウム色素、ビリリウム塩およびチオビリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素、ならびに、セレンおよび非晶質シリコンなどの無機材料が挙げられる。これらの電荷発生物質は単独で用いても、2種類以上組合せて用いてもよい。

【0138】前記電荷発生物質2は、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、ナイトブルーおよびビクトリアブルーなどに代表されるトリフェニルメタン系染料、エリトロシン、ローダミン、ローダミン3R、アクリジンオレンジおよびフラベオシンなどに代表されるアクリジン染料、メチレンブルーおよびメチレングリーンなどに代表されるチアジン染料、カサリジンおよびメルダラールなどに代表されるオキサジン染料、その他シアニン染料、スチリル染料、ビリリウム塩染料、ならびにチオビリリウム塩染料などの増感染料と組合せてもよい。

【0139】電荷発生層5の形成方法としては、前記電荷発生物質2を、真空蒸着することによって形成する方法、および、バインダ樹脂を溶解した有機溶剤中に混合分散して成膜する方法がある。これらのうち、バインダ樹脂溶液中に電荷発生物質2を公知の方法にて分散した後、塗布する方法が好ましい。

【0140】電荷発生層5に用いるバインダ樹脂としては、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、メラミン樹

77

脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラル樹脂およびポリビニルホルマール樹脂などの樹脂、ならびに、これらの樹脂の繰返し単位のうちの2つ以上を含む共重合体樹脂が用いられる。該共重合体樹脂としては、たとえば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体樹脂、およびアクリロニトリル-スチレン共重合体樹脂などの絶縁性樹脂を挙げることができる。バインダ樹脂は、これらに限定

されたものではなく、一般に用いられるすべての樹脂を単独または2種以上混合して使用することができる。
【0141】これらのバインダ樹脂を溶解する溶媒としては、ジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、アセトン、メチルエチルケトンおよびシクロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチルおよび酢酸ブチルなどのエステル類、テトラヒドロフラン（THF）およびジオキサンなどのエーテル類、ジメトキシエタンなどのセロソルブ類、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族炭化水素類、N、N-ジメチルホルムアミドおよびN、N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒、ならびにこれらの混合溶剤などを用いることができる。

【0142】電荷発生物質2とバインダ樹脂との配合比は、電荷発生物質2の割合が1（重量%）～99（重量%）の範囲が好ましい。この範囲より少ない場合は感度が低下し、多い場合は電荷発生層5の膜強度が低下するだけでなく、分散性が低下するために粗大粒子が増大することから画像欠陥、特に黒ボチが多くなる。

【0143】バインダ樹脂溶液中に電荷発生物質2を混合分散処理する前に、予めバインダ樹脂を粉砕機によって粉砕処理してもよい。その粉砕に用いられる粉砕機としては、ボールミル、サンドミル、アトラクタ、振動ミルおよび超音波分散機などが挙げられる。分散条件としては、用いる容器および分散メディアの摩耗などによる不純物の混入が起こらないように適当な条件を選択する。

【0144】電荷発生物質2を混合分散処理したバインダ樹脂溶液の塗布方法としては、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬法などが挙げられる。特に浸漬塗布法は、前述したように比較的簡単で、生産性および原価の点で優れているため、電荷発生層5を形成する場合にも多く利用される。

【0145】電荷発生層5の膜厚は、好ましくは0.05 μm 以上5 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以上1 μm 以下の範囲である。

【0146】電荷輸送層6は、前記一般式（1）～（3）で示されるエナミン化合物を1種類以上、バインダ樹脂に含有させることによって得られる。該エナミン

78

化合物は、前述のように帯電電位および移動度が高いため、高感度で光応答性がよい。また、低温環境下においても十分な光応答性を示し、繰返し使用してもそれらの特性は変化しない。したがって、前記エナミン化合物を電荷輸送物質3として用いることによって、高感度で耐久性に優れ、低温環境下および高速プロセスで用いた場合にも感度が低下しない電子写真感光体を提供することができる。

【0147】電荷輸送層6には、前記一般式（1）～（3）で示されるエナミン化合物だけでなく、場合によって他の電荷輸送物質3を混合して用いてもよい。該他の電荷輸送物質3としては、カルバゾール誘導体、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、チアゾール誘導体、チアジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ビスイミダゾリジン誘導体、スチルル化合物、ヒドラゾン化合物、多環芳香族化合物、インテール誘導体、ヒラゾリジン誘導体、オキサゾリジン誘導体、ペンズイミダゾール誘導体、キナゾリジン誘導体、ベンゾフラニオン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、アミノスチルベン誘導体、トリアリールアミン誘導体、トリアリールメタン誘導体、フェニレンジアミン誘導体、スチルベン誘導体およびベンジジン誘導体が挙げられる。また、これらの化合物から成る基を主鎖または側鎖に有するポリマー、たとえばポリ（N-ベンジルカルネー）ポリ（N-ベンジルビレン）およびポリ（N-ベンジルアントラセン）など、ならびにポリシランなども挙げられる。

【0148】電荷輸送層6のバインダ樹脂としては、電荷輸送物質3と相溶性を有するものが選ばれる。たとえばポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニルなどのビニル重合体およびその共重合体、ならびに、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリスルホン樹脂、フェノキシ樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリルアミド樹脂およびフェノール樹脂などの樹脂が挙げられる。これらは単独または2種以上混合して使用してもよく、また部分的に架橋した熱硬化性樹脂を使用してもよい。特に、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレートおよびポリフェニレンオキサライドなどの樹脂は、体積抵抗値が 10^{13} 以上であり、皮膜性、電位特性などにも優れている。

【0149】前記バインダ樹脂とエナミン化合物との電荷輸送層6中への添加比率は、一般的にはエナミン化合物/バインダ樹脂の重量比が10/1程度である。前述のエナミン化合物は高い移動度を有しているため、高感度を維持したままエナミン化合物/バインダ樹脂の重量比を、10/12～10/30として、バインダ樹脂の含有率を高くすることができる。このようにバインダ

樹脂の含有率を高くすることにより、電荷輸送層6の耐刮性が向上し、本実施の形態による電子写真感光体の耐久性を向上させることができる。なお、エナミン化合物/バインダ樹脂の重量比が10/30よりも小さく、すなわちバインダ樹脂の比率が高くなると塗布液の粘度増大を引き起こすため、浸漬塗布法にて感光体ドラムを作業する場合に塗布速度低下を招き、生産性が著しく悪くなる。一方、バインダ樹脂の比率が10/12よりも低くとなると塗布液の粘度が減少するため、浸漬塗布法にて感光体ドラムを作業する場合に塗布速度を調整しても適性膜厚を確保することが困難となるという問題が発生する。また、膜厚を確保できたとしても、バインダ樹脂の比率が高いときに比べて摩擦率の増加度合いが大きいため、耐摩耗性を確保することができなくなる。

【0150】電荷輸送層6には、必要に応じて従来公知の可塑剤およびシリコーン系レベリング剤を添加し、感光層4の加工性および可塑性を付与したり、表面平滑性を向上させることもできる。該可塑剤としては、たとえば二塩基酸エステル、脂肪酸エステル、リン酸エステル、フタル酸エステル、塩素化パラフィンおよびエポキシ型可塑剤などがある。

【0151】また電荷輸送層6には、無機および有機化合物の微粒子を添加して機械的強度の増加や電気的特性の向上を図ることもできる。

【0152】さらに電荷輸送層6には、必要に応じて酸化防止剤および増感剤などの各種添加剤を含んでもよい。特に酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール誘導体およびヒンダードアミン誘導体が好適である。ヒンダードフェノール誘導体は電荷輸送物質3に対して0.1重量%以上50重量%以下含まれることが好ましい。ヒンダードアミン誘導体は電荷輸送物質3に対して0.1重量%以上50重量%以下含まれることが好ましい。これによって電位特性が向上し、塗布液としての安定性も高まる。

【0153】電荷輸送層6の形成は、前述の中間層8および電荷発生層7と同様に、たとえば適量有機溶媒を用いて、スプレッド法、バードコート法、ロールコート法、ブレード法、リング法および浸漬法で行うことができる。特に浸漬塗布法は前述したように種々の点で優れているため、多く利用されている。塗布溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンおよびモノクロロベンゼンなどの芳香族炭化水素、ジクロロメタンおよびジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサン、ジメチルシメチルエーテル、ならびにメチルホルムアミドなどの単独溶剤または2種以上の混合溶剤が用いられ、必要に応じてアルコール類、アセトニトリルおよびメチルエチルケトンなどの溶剤をさらに加えて使用することができる。

【0154】電荷輸送層6の膜厚は、5〜50μmが好ましく、より好ましくは膜厚10〜40μmである。

【0155】単層型感光体の場合には、前記電荷発生物質2、前記電荷輸送物質3および前記バインダ樹脂を前述の適量有機溶媒に溶解および混合分散させて塗布液を調製し、該塗布液を前記浸漬塗布法などによって塗布することにより単層の感光層7を形成する。前記バインダ樹脂とエナミン化合物との感光層7への添加比率、および感光層7の膜厚は、前述の積層型感光体の場合と同様である。なお感光層7にも感光層4と同様の添加剤を加えることができる。

【0156】感光層4または7にさらに1種以上の電子受容物質や色素を含有して感度の向上を図り、繰返し使用時の残留電位の上昇および疲労などを抑えるようにしてもよい。該電子受容物質としては、たとえば無水ハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸および4-クロロナフタル酸無水物などの酸無水物、テトラシアノエチレンおよびテトラフルオロジニトロリルなどのシアノ化合物、4-ニトロベンズアルデヒドなどのアルデヒド類、アントラキノンおよび1-ニトロアントラキノンなどのアントラキノン類、2, 4, 7-トリニトロフルオレンおよび2, 4, 5, 7-テトラニトロフルオレンなどの多環または複素環ニトロ化合物、ジフェノキノン化合物、ならびにこれら電子吸引性材料を高分子化したものを用いることができる。前記色素としては、たとえばキサンテン系色素、チアジン系色素、トリフェニルメタン系色素、キノリン系色素およびフルオロキノリンなどの有機光導電性化合物を光学増感剤として用いることができる。

【0157】また、感光層4または7の表面に保護層を設けることにより、感光層4または7の摩擦性の改善、ならびにオゾンおよび窒素酸化物などによる化学的悪影響を防止することができる。

【0158】感光体の各層には、従来公知のフェノール系化合物、ハイドロキノン系化合物、トコフェロール系化合物およびアミン系化合物などの酸化防止剤、紫外線吸収剤、ならびに増感剤などの添加剤を必要に応じて適量添加してもよい。前記酸化防止剤は、電荷輸送物質3に対して0.1重量%以上50重量%以下含まれることが好ましい。これによって電位特性が向上し、塗布液としての安定性も高まり、感光体を繰返し使用した際の疲労劣化を軽減したり、耐久性を向上させることができる。

【0159】次に、以上のように構成された電子写真感光体を備える画像形成装置について説明する。なお、本発明の実施の形態による画像形成装置は、以下の記載内容に限定されるものではない。

【0160】図4は、本発明の実施の形態による電子写真感光体を備える画像形成装置の概略を示す構成図である。電子写真感光体11の周囲に、帯電器32、半導体レーザー31、現像器33、転写帯電器34、定着器35およびクリナー36が順に配置されている。

81

【0161】ドラム状の電子写真感光体11は、図示しない駆動手段によって矢印41の方向に所定の周速度で回転駆動される。感光体11は、回転過程において、接触式または非接触式の帯電器32によりその周面に正または負の所定電位の均一帯電を受ける。次いで、半導体レーザ31からのレーザビームが、感光体11の表面に対してその長手方向（主走査方向）に繰返し走査され、感光体11の周面に静電潜像が順次形成されていく。形成された静電潜像は、半導体レーザ31による結像点よりも回転方向下流側に設けられた現像器33により、トナー像として現像される。

【0162】感光体11への露光と同期して、転写紙51が矢印42の方向から現像器33のさらに回転方向下流側に設けられた転写帯電器34に与えられ、転写紙51にトナー像が転写される。転写紙51は搬送ベルトによって定着器35に搬送されて、トナー像が転写紙51に定着される。このようにして画像が形成された転写紙51は排紙される。感光体11表面に残留するトナーは、転写帯電器34のさらに回転方向下流側であって帯電器32の回転方向上流側に、図示しない除電ランプとともに設けられるクリーナ36によって清掃される。さらに感光体11を回転させることによって以上の回転過程が繰返され、画像が形成される。

【0163】前述のエナミン化合物を電荷輸送物質として含有する電子写真感光体を搭載することにより、高感度で耐久性に優れ、低温環境下および高速プロセスで用いる場合にもその電気特性が低下しない画像形成装置を提供することができる。

【0164】（実施例）次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

【0165】【合成例1】例示化合物No. 4の合成
トルエン70mlにジフェニルアミン16.9g（1.0当量）、下記構造式（9）で示されるアルデヒド化合物21.9g（1.05当量）およびDL-10-カンファスルホン酸0.23g（0.01当量）を加えて加熱し、副成した水をトルエンと共に蒸発させ系外に取り除きながら6時間反応を行った。反応終了後、反応混合物を1/10程度に濃縮し、激しく攪拌したヘキサン100ml中に徐々に滴下し、結晶を生成させた。生成した結晶をろ過して洗浄し、下記構造式（10）で示されるエナミン中間体29.8gを淡黄色粉末化合物として得た（収率83%）。得られたエナミン中間体をLC-MS（液体クロマトグラフィー—質量分析法）で分析した結果、純度99.5%、 $(M+H)^+ = 360.4$ （ $Calcd = 359.17$ ）であった。

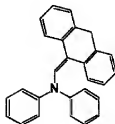
【0166】

【化13】

82



(9)

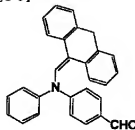


(10)

【0167】次に、氷冷下、無水N、N-ジメチルホルムアミド100ml中に、オキシ塩化リン9.2g（1.2当量）を徐々に加え、約30分間攪拌し、ビルスマイヤー試薬を調製した。この溶液中に、氷冷下、前記反応で得られた前記構造式（10）で示されるエナミン中間体18.0g（1.0当量）を徐々に加えた。添加後、徐々に加熱して反応温度を80℃まで上げ、この温度で3時間加熱攪拌した。反応終了後、この反応溶液を放冷した後、冷やした4N-水酸化ナトリウム水溶液800ml中に徐々に加え、沈殿を生じさせた。生じた沈殿を濾別し、充分に水洗した後、エタノール/酢酸エチル溶媒で再結晶を行うことにより、下記構造式（11）で示されるエナミン-アルデヒド中間体18.4gを黄色粉末化合物として得た（収率95%）。得られたエナミン-アルデヒド中間体をLC-MSで分析した結果、純度99.6%、 $(M+H)^+ = 388.3$ （ $Calcd = 387.16$ ）であった。

【0168】

【化14】



(11)

【0169】次に、カリウム-tert-ブトキシド3.4g（1.5当量）をTHF15mlに溶解し、この溶液を氷浴で0℃に冷却し、その溶液中に、p-メトキシベンジルホスホン酸ジエチル5.2g（1.0当量）をTHF20mlに溶かした溶液を徐々に加え、0℃に保ったまま、約10分間攪拌し、安定Wittigイリドを生成させた。この溶液に、前記反応で得られた前記構造式（11）で示されるエナミン-アルデヒド中間体7.8

83

g (1.0当量)をTHF30mlに溶かした溶液を徐々に加えた。その後、氷浴を外し、反応温度を室温まで上げ、約2時間攪拌して反応させた。反応終了後、常法により抽出し、溶媒を留去した後、エタノール/酢酸エチル溶媒で再結晶を行うことにより、表1に示した例示化合物No. 4のエナミン化合物9.3gを得た(収率95%)。得られたエナミン化合物をLC-MSで分析した結果、純度99.1%、 $(M+H)^+=492.4$ (Calcd=491.22)であった。

【0170】〔合成例2〕例示化合物No. 197の合 10 成

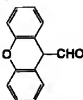
p-アニシジン24.6g (1.0当量)に α -ナフトール30.2g (1.05当量)およびDL-10-カンファースルホン酸0.46g (0.01当量)を加え、160~170℃で24時間加熱攪拌した。反応終了後、反応混合物を大量のエタノールに滴下し、生成した沈殿物を回収し、エタノールで再結晶を行うことによりN-(p-メトキシフェニル)-1-ナフチルアミン35.4gを得た(収率71%)。次に、前記反応で得られたN-(p-メトキシフェニル)-1-ナフチルア 20 ミン6.3g (1.0当量)および下記構造式(12)で示されるアルデヒド化合物を出発原料として、前述の合成例1と同様にエナミン化、アルデヒド化およびスチリル化を行うことにより、表2に示した例示化合物N*

84

*o. 197のエナミン化合物10.6gを淡黄色粉末化合物として得た(3段階収率73%)。得られたエナミン化合物をLC-MSで分析した結果、純度99.0%、 $(M+H)^+=574.4$ (Calcd=573.23)であった。

【0171】

【化15】

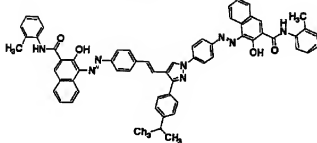


(12)

【0172】〔実施例1〕下記構造式(13)で示されるアゾ化合物1重量部を、THF99重量部にフェノキシ樹脂(ユニオンカーバイド社製PKHH)1重量部を溶解させた樹脂溶液に加えた後、ペイントシェーカーで2時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液をアルミニウム蒸着のポリエステルフィルム(膜厚800 μ m)上に、ベークアプリケータにて乾燥後の膜厚が0.3 μ mになるように塗布して電荷発生層を形成した。

【0173】

【化16】



(13)

【0174】次に、表1に示した例示化合物No. 4のエナミン化合物8重量部と、ポリカーボネート樹脂(帝人化成社製C-1400)10重量部とをTHF80重量部に溶解させて電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を先に形成した電荷発生層上に、ベークアプリケータにて乾燥後の膜厚が10 μ mになるように塗布して電荷輸送層を形成した。

【0175】このようにして図1に示した層構成を有する積層型の電子写真感光体を作製した。

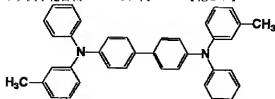
【0176】〔実施例2~6〕例示化合物No. 4に代※

※えて、表1~59に示した例示化合物No. 74, 151, 197, 230および329のエナミン化合物を用いた以外は、実施例1と同様にして、5種類の電子写真感光体を作製した。

【0177】〔比較例1〕例示化合物No. 4に代えて、下記構造式(14)で示される比較化合物Aを用いた以外は、実施例1と同様にして電子写真感光体を作製 40 した。

【0178】

【化17】



(14)

【0179】〔評価1〕以上の実施例1~6および比較★50★例1で作製した電子写真感光体について、表面分析装置

(理研計器社製A C-1)を用いてイオン化ポテンシャルを測定した。また、これらの電子写真感光体の上部表面に金を蒸着した後、室温、減圧下においてTime-of-Flight法によって移動度を測定した。これ*

*らの評価結果を表60に示す。なお移動度については、電界強度が $2.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ のときの値を示す。

【0180】

【表60】

	電荷輸送物質	イオン化ポテンシャル (eV)	移動度 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)
実施例1	例示化合物 4	5.50	4.2×10^{-4}
実施例2	例示化合物 74	5.63	3.2×10^{-5}
実施例3	例示化合物 151	5.45	1.0×10^{-3}
実施例4	例示化合物 197	5.65	4.7×10^{-5}
実施例5	例示化合物 230	5.50	5.8×10^{-4}
実施例6	例示化合物 329	5.10	7.7×10^{-4}
比較例1	比較化合物 A	5.40	1.2×10^{-6}

【0181】表60の結果から、実施例のエナミン化合物は、現在広く使用されている比較化合物AなどのTPD (Triphenylamine dimer)と比較して、同程度のイオン化ポテンシャルでありながら、1〜3オーダー高い移動度を有していることが判った。

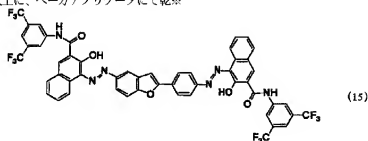
【0182】(実施例7) Al_2O_3 および ZrO_2 で表面処理をした樹枝状形状の酸化ナタン(石原産業社製TTO-D-1)9重量部と、共重合ナイロン樹脂(東レ社製CM8000)9重量部とを、1,3-ジオキソラン41重量部とメチルアルコール41重量部との混合溶剤に加え、ペイントシェカを用いて12時間分散させ、中間層用塗布液を調製した。調製した中間層用塗布液をアルミニウム基板上に、ペーカアクリケータにて乾※

※乾燥後の膜厚が $1 \mu\text{m}$ になるように塗布し、中間層を形成した。

【0183】次いで、下記構造式(15)で示されるアゾ化合物2重量部と、THF97重量部にブチラール樹脂(積水化学社製BX-1)1重量部を溶解させた樹脂溶液に加えた後、ペイントシェカで10時間分散させ、電荷発生層用塗布液を調製した。この電荷発生層用塗布液を先に形成した中間層の上に、ペーカアクリケータにて乾燥後の膜厚が $0.3 \mu\text{m}$ になるように塗布して電荷発生層を形成した。

【0184】

【化18】



【0185】次いで、表1に示した例示化合物No. 4のエナミン化合物10重量部と、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学社製Z200)14重量部と、2,6-ジメチル-4-メチルフェノール0.2重量部とをTHF80重量部に溶解させて電荷輸送層用塗布液を調製した。この電荷輸送層用塗布液を先に形成した電荷発生層上に、ペーカアクリケータにて乾燥後の膜厚が $1.8 \mu\text{m}$ になるように塗布して電荷輸送層を形成した。

【0186】このようにして図2に示した層構成を有する積層型の電子写真感光体を作製した。

【0187】(実施例8〜12)例示化合物No. 4に代えて、表1〜59に示した例示化合物No. 74, 151, 197, 230および329のエナミン化合物を★50

★用いた以外は、実施例7と同様にして、5種類の電子写真感光体を作製した。

【0188】(比較例2)例示化合物No. 4に代えて、前記構造式(14)で示される比較化合物Aを用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

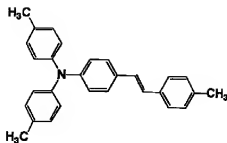
【0189】(比較例3)例示化合物No. 4に代えて、下記構造式(16)で示される比較化合物Bを用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0190】

【化19】

87

88



(16)

【0191】〔実施例13〕実施例7と同様にして中間層用塗布液を調製し、これをアルミニウム基板上に乾燥後の膜厚が1 μm になるように塗布し、中間層を形成した。

【0192】次に、前記構造式(15)で示されるアゾ化合物1重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱瓦斯化学社製Z-400)1.2重量部、例示化合物No. 4の1.0重量部、3, 5-ジメチル-3', 5'-ジメチル-2, 6-ジメチル-4-メチルフェノール0.5重量部およびTHF6.5重量部をボールミルで12時間分散し、感光層用塗布液を調製した。調製した感光層用塗布液を先に形成した中間層上にペーカアプリータにて塗布した後、110℃で1時間、熱風乾燥し、乾燥膜厚2.0 μm で感光層を形成した。

【0193】このようにして図3に示した層構成を有する単層型の電子写真感光体を作製した。

【0194】〔実施例14〕電子発生物質として前記構造式(15)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用いた以外は、実施例7と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0195】〔実施例15〜19〕電子発生物質として前記構造式(15)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質として例示化合物No. 4に代えて、表1〜5.9に示した例示化合物No. 7, 4, 151, 197, 230および3.2.9のエナニ化合物を用いた以外は、実施例7と同様にして、5種類の電子写真感光体を作製した。

10 * 【0196】〔比較例4および5〕電子発生物質として前記構造式(15)で示されるアゾ化合物に代えて、X型無金属フタロシアニンを用い、電荷輸送物質として例示化合物No. 4に代えて、前記構造式(14)で示される比較化合物Aおよび前記構造式(16)で示される比較化合物Bを用いた以外は、実施例7と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

【0197】〔評価2〕以上の実施例7〜19および比較例2〜5で作製した電子写真感光体を、静電複写紙試験装置(川口電機社製EPA-8200)を用いて評価した。測定は、22℃/65%RHの常温/常湿環境下(N/N環境下)、および、5℃/20%RHの低温/低湿環境下(L/L環境下)のそれぞれにおいて行った。初期特性の評価として、露光によって電位を半減させるのに要した露光量である感度($E_{1/2}$ [$\mu\text{J}/\text{cm}^2$])、感光体に-5kVを印加したときの帯電電位(V_0 [V])、および、露光10秒後の残留電位(V_2 [V])を測定した。露光には、電子発生物質として前記構造式(15)のアゾ化合物を用いた感光体の場合は1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の白色光を用い、X型無金属フタロシアニンを用いた感光体の場合はモノクロメータにて分光した波長780nm、1 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の光を用いた。さらに、繰返し特性の評価として、帯電、露光および除電を5000回繰返した後の感度($E_{1/2}$)、帯電電位(V_0)、および残留電位(V_2)を測定した。これらの評価結果を表6.1に示す。

【0198】

【表6.1】

	電荷発生物質	電荷輸送物質	N/N, 22℃/65%RH						L/L, 5℃/20%RH					
			$E_{50}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$	$V_0(\text{V})$	$V_2(\text{V})$	$E_{50}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$	$V_0(\text{V})$	$V_2(\text{V})$	$E_{50}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$	$V_0(\text{V})$	$V_2(\text{V})$	$E_{50}(\mu\text{J}/\text{cm}^2)$	$V_0(\text{V})$	$V_2(\text{V})$
実施例7	アゾ化合物(15)	例示化合物4	0.14	-584	-10	0.15	-575	-14	0.14	-585	-14	0.15	-575	-18
実施例8	アゾ化合物(15)	例示化合物14	0.19	-592	-15	0.20	-573	-20	0.21	-588	-20	0.22	-574	-25
実施例9	アゾ化合物(15)	例示化合物151	0.11	-479	-8	0.12	-578	-10	0.11	-581	-10	0.11	-571	-15
実施例10	アゾ化合物(15)	例示化合物197	0.18	-580	-14	0.18	-574	-16	0.19	-585	-16	0.20	-569	-21
実施例11	アゾ化合物(15)	例示化合物230	0.12	-584	-10	0.13	-570	-12	0.13	-587	-15	0.13	-572	-19
実施例12	アゾ化合物(15)	例示化合物329	0.14	-642	-8	0.15	-569	-12	0.14	-578	-12	0.15	-575	-17
比較例2	アゾ化合物(15)	比較化合物A	0.20	-578	-8	0.22	-575	-10	0.22	-579	-10	0.25	-571	-11
比較例3	アゾ化合物(15)	比較化合物B	0.21	-591	-10	0.25	-589	-14	0.25	-581	-15	0.21	-579	-18
実施例13	アゾ化合物(15)	例示化合物4	0.22	-552	-10	0.25	-545	-12	0.23	-554	-12	0.25	-542	-16
実施例14	X型無金属フタロシアニン	例示化合物4	0.08	-581	-7	0.10	-575	-10	0.08	-581	-10	0.10	-575	-15
実施例15	X型無金属フタロシアニン	例示化合物7	0.11	-580	-12	0.12	-572	-15	0.13	-582	-18	0.15	-571	-25
実施例16	X型無金属フタロシアニン	例示化合物151	0.06	-585	-5	0.07	-570	-8	0.08	-579	-9	0.08	-572	-12
実施例17	X型無金属フタロシアニン	例示化合物197	0.12	-579	-14	0.12	-569	-19	0.15	-583	-19	0.16	-572	-28
実施例18	X型無金属フタロシアニン	例示化合物230	0.10	-584	-8	0.11	-576	-9	0.10	-581	-12	0.12	-578	-19
実施例19	X型無金属フタロシアニン	例示化合物329	0.10	-585	-5	0.12	-577	-10	0.11	-579	-10	0.11	-580	-13
比較例1	X型無金属フタロシアニン	比較化合物A	0.15	-585	-20	0.17	-575	-27	0.20	-580	-45	0.38	-578	-46
比較例4	X型無金属フタロシアニン	比較化合物B	0.15	-581	-20	0.19	-575	-40	0.25	-579	-50	0.45	-570	-55

【0199】〔実施例20〕 Al_2O_3 および ZrO_2 で表面処理を施した樹枝状形状の酸化チタン(石原産業社製50

※製TTO-D-1)9重量部と、バインダ樹脂として共重合ナイロン樹脂(東レ社製CM8000)9重量部と

を、1、3ージオキソラン41重量部とメチルアルコール41重量部との混合溶媒に加えた後、ペイントシェーカーにて8時間分散させ、中間層用塗布液を調製した。調製した中間層用塗布液を塗工槽に満ちし、導電性支持体として直径40mm×全長340mmのアルミニウム製の円筒状支持体を浸漬し、この導電性支持体の表面に中間層用塗布液を塗布した。この浸漬塗布法によって、膜厚1.0μmの中間層を導電性支持体上に形成した。

【0200】次いで、電荷発生物質として、CuKα特性X線による回折スペクトルにおいて、ブラッグ角(2θ±0.2°)で、少なくとも2.7.3°に明確な回折ピークを有するオキソチニルプロシアン顔料2重量部と、ポリビニルブチラール樹脂(積水化学社製エスレックBM-S)1重量部と、メチルエチルケトン97重量部とを混合し、ペイントシェーカーにて分散処理して電荷発生層用塗布液を調製した。調製した電荷発生層用塗布液を前述の中間層と同様の方法で塗布し、膜厚0.4μmの電荷発生層を先に形成した中間層上に形成した。

【0201】次いで、表9に示した例示化合物No.57のエンミン化合物10重量部、ポリカーボネート樹脂(三菱エンジニアリングプラスチック社製ユーピロンZ20)20重量部、2、6-ジメチルブチル-4-メチルフェノール1重量部、およびジシチルポリシロキサン(信越化学工業社製KF-96)1重量部を、THFに溶解して固形分23重量%の電荷輸送層用塗布液を調製した。調製した電荷輸送層用塗布液を浸漬塗布法により先に形成した電荷発生層上に塗布した後、110℃で1時間乾燥して乾燥膜厚23μmの電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【0202】【実施例21および22】例示化合物No.57に代えて、表1〜59に示した例示化合物No.

* 154および272のエンミン化合物を用いた以外は、実施例20と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

【0203】【比較例6】例示化合物No.57に代えて、前記構造式(14)で示される比較化合物Aを用いた以外は、実施例20と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0204】【実施例23】電荷輸送層用塗布液のポリカーボネート樹脂を25重量部とした以外は、実施例20と同様にして電子写真感光体を作製した。

【0205】【実施例24および25】電荷輸送層用塗布液のポリカーボネート樹脂を25重量部とし、例示化合物No.57に代えて、表1〜59に示した例示化合物No.154および272のエンミン化合物を用いた以外は、実施例20と同様にして、2種類の電子写真感光体を作製した。

【0206】【評価3】以上の実施例20〜25および比較例6で作製した電子写真感光体を、プロセススピードを117mm/secとしたデジタル複写機(シャープ社製AR-C150)に搭載し、耐久性試験として、初期の膜厚と40,000枚の実写Agging終了後の膜厚を測定し、その差である膜減り量Δdを求めた。また、電気特性の安定性試験として、22℃/65%RHのN/N環境下における帯電電位V₀およびプレーズ露光後の表面電位V₁、ならびに5℃/20%RHのL/L環境下にしたときの表面電位を測定し、これとN/N環境下の表面電位V₁との差である電位変動ΔV₁を求めた。ΔV₁の欄に示した負符号は電位の絶対値の低下を表す。これらの評価結果を表62に示す。

【0207】

【表62】

	電荷輸送物質	電荷輸送物質の バインダー樹脂	膜厚リ量 Δd (μm)	N/N-電位特性		L/L-電位表面
				V ₀ (V)	V ₁ (V)	ΔV ₁ (V)
実施例20	例示化合物 57	10/20	4.5	-521	-52	-21
比較例21	例示化合物 154	10/20	4.6	-519	-52	-19
実施例22	例示化合物 272	10/20	4.5	-520	-38	-18
比較例23	比較化合物A	10/20	4.3	-518	-102	-76
実施例24	例示化合物 57	10/25	3.9	-522	-45	-28
実施例24	例示化合物 154	10/25	3.4	-523	-37	-20
実施例25	例示化合物 272	10/25	3.4	-525	-43	-25

【0208】表61および62の結果から、実施例の電子写真感光体は比較例に比べ、実施例のエンミン化合物が高い移動度を有するため、高感度であることが判った。また、L/L環境下においても各種電気特性は良好で、電荷輸送物質であるエンミン化合物に対するバインダー樹脂の比率を高くして、電荷輸送層中のバインダー樹脂の含有率を高くした状況下においても良好な電気特性を有することが判った。

【0209】以上の結果から、本発明のエンミン化合物を用いれば、高感度、高耐久性を有する電子写真感光体を提供することができることが判った。

【0210】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、特定の構

造を有することによって、電荷移動度の高い有機系光導電性材料であるエンミン化合物を無機系光導電性材料と比べて低コストで得ることができる。

【0211】また本発明によれば、前記特定の構造を有するエンミン化合物を電荷輸送物質として感光層に含まれることによって、高感度で耐久性に優れ、低温環境下および高速プロセスで用いた場合にもその電気特性が低下しない電子写真感光体および画像形成装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電荷発生層5上に電荷輸送層6を有する積層型感光層を有する電子写真感光体の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】図1の電子写真感光体において中間層8を有する例を示す断面図である。

【図3】同一層中に電荷発生物質2および電荷輸送物質3を有する分散型感光層を有する電子写真感光体において中間層8を有する例を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の実施の形態による電子写真感光体を備える画像形成装置の概略構成を示す構成図である。

【符号の説明】

- 1 導電性支持体
2 電荷発生物質
3 電荷輸送物質
4、7 感光層

5 電荷発生層

6 電荷輸送層

8 中間層

11 電子写真感光体

31 半導体レーザー

32 帯電器

33 現像器

34 転写電器

35 定着器

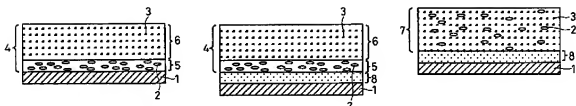
10 36 クリーナ

51 転写紙

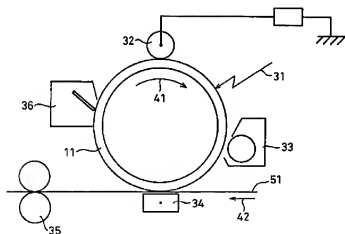
【図1】

【図2】

【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G03G 5/06

識別記号

314

F I

G03G 5/06

テマコード (参考)

314A

314B

314Z

315B

315C

315D

318B

F ターム(参考) 2H068 AA20 AA37 AA41 BA12 BA14
4C034 BA07
4C062 HH17
4H006 AA01 AB76 BJ50 BP30 BU46